

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-110722

(43)Date of publication of application : 02.09.1981

(51)Int.Cl.

C08G 63/22
C08G 63/30
C08K 3/36
C08K 5/05
// C08L 67/02
(C08K 3/36
C08K 3/22)
(C08K 3/36
C08K 5/09)

(21)Application number : 55-013841

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 07.02.1980

(72)Inventor : TERASAWA ISAO
ISHIBASHI HIDEO
ITO YOSHIMITSU

(54) PREPARATION OF POLYESTER WITH EXCELLENT PARTICLE DISPERSIBILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyester with excellent transparency and slip property, by the addition of a slurry consisting of Al₂O₃-containing, dry-process SiO₂, glycol and a sulfonate group-containing aromatic polyester in the reaction of a terephthalic acid with a glycol.

CONSTITUTION: When a polyester is prepared from terephthalic acid or an ester-formable derivative thereof, and a glycol selected from ethylene glycol and 1,4-butanediol or an ester-formable derivative thereof, the title polyester is obtained by adding a slurry consisting of dry-process SiO₂ of average primary particle size $\leq 100\text{m}\mu$, containing 0.1W5wt% Al₂O₃, ethylene glycol or 1,4-butanediol and a sulfonate group-containing aromatic polyester (e.g., a product obtained by the ester exchange and polycondensation of sodium dicarbomethoxybenzene-sulfonate with ethylene glycol), in such an amount that the polyester to be obtained contains 0.05W4wt% Al₂O₃-containing, dry-process SiO₂, before the completion of polymerization, and then completing the polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—110722

⑤ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
C 08 G 63/22 6505—4 J
63/30 6505—4 J
C 08 K 3/36 6911—4 J
5/05 6911—4 J
// C 08 L 67/02 6505—4 J
(C 08 K 3/36 6911—4 J
3/22)
(C 08 K 3/36 6911—4 J
5/09)

⑬ 公開 昭和56年(1981)9月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ 粒子分散性に優れたポリエステル製造法

三島市文教町1丁目4845番地東
レ株式会社三島工場内

⑯ 特 願 昭55—13841

⑰ 発 明 者 伊藤良光

⑱ 出 願 昭55(1980)2月7日

三島市文教町1丁目4845番地東
レ株式会社三島工場内

⑲ 発 明 者 寺沢功

⑳ 出 願 人 東レ株式会社

三島市文教町1丁目4845番地東
レ株式会社三島工場内

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

㉑ 発 明 者 石橋秀雄

明 細 書

1. 発明の名称

粒子分散性に優れたポリエステルの製造法

2. 特許請求の範囲

テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体およびエチレングリコール、1,4-ブタンジオールから選ばれるグリコールまたはそのエステル形成性誘導体からポリエステルを製造するに際し、該ポリエステルの重合が完結するまでの任意の段階で

(a) 酸化アルミニウムを0.1~5重量%含有し、かつ平均の一次粒子径が100nm以下である酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素

(b) エチレングリコールまたは1,4-ブタンジオール

(c) スルホン酸塩基を有する芳香族ポリエステル

からなるスラリーを、得られるポリエステルの酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の含有量が0.05~4重量%になるように添加した後重

合を完結させることを特徴とする粒子分散性に優れたポリエステルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は優れた透明性および易滑性を有するポリエステルの製造法に関するものである。さらに詳しくは特定の方法で製造した酸化アルミニウム含有酸化ケイ素を主成分とする不活性無機微粒子を添加し、優れた粒子分散性を有し、かつ良好な透明性と易滑性を有する繊維あるいはフィルムを作り得るポリエステルの製造法に関するものである。

一般にポリエステルは優れた物理的特性、化学的特性を有するがゆえに衣料用、産業用の繊維としてまた磁気テープ用、写真用などのフィルム用として広く使用されている。

しかしながら、ポリエステルの有する光輝性、透明性を十分に生かした繊維あるいはフィルムを製造しようとする場合にはその成形過程および繊維、フィルムの高次加工工程において往々にして工程通過性の不良をひきおこしていた。

この原因はその多くの場合、繊維-繊維間、フィルム-フィルム間、繊維-金属間の高い摩擦係数に起因するものであつた。

従来、かかるポリエステル摩擦係数を低下させ、繊維およびフィルムに易滑性を付与する方法として数多くの技術が提案され、実施されているが大略

- (1) ポリエステル合成時に使用する触媒、着色防止剤などの一部または全部を反応過程で析出せしめ微粒子として存在させる方法
 - (2) 酸化チタンを添加する方法
 - (3) ポリエステルとの屈折率差が小さい不活性無機微粒子を添加する方法
- などがある。

これらのいずれの方法においてもその目的とするところはポリエステル中に微粒子を存在させ、得られた繊維、フィルムの表面に数少ない凹凸を形成せしめその凹凸によつて繊維-繊維、フィルム-フィルム、繊維-金属、フィルム-金属間などの摩擦係数を低下せしめ優れた工程

通過性を確保せんとするものであつた。

しかしながら(1)の方法はポリエステルの合成反応中に触媒金属化合物に起因する粒子を生成させる方法であるため、粒子量、粒子径のコントロールおよび粗大粒子の生成防止などが困難であつた。

また(2)の方法は一応繊維あるいはフィルムに易滑性を付与できるが、酸化チタンの隠ぺイ力が強いため透明性が要求される用途には展開不可能であつた。また透明性を保持できる程度の酸化チタンを繊維あるいはフィルムに存在せしめる場合は、得られる繊維あるいはフィルムの易滑性が不十分であるなどの難点があつた。

一方、(3)の方法は不活性無機微粒子の種類、添加量などを適切に選定することができればある程度の透明性を保持しつつ、易滑性を付与せしめることは可能である。

すなわち従来からポリエステルに該ポリエステルと屈折率差の小さい不活性無機微粒子を添加し、得られる繊維あるいはフィルムの透明性

を保持しつつ、易滑性を付与する方法として、

- (A) ポリエステルフィルムの易滑透明性を目的として酸化ケイ素と酸化マグネシウムを主成分とする微粒子(タルク)を第三級アミン、第四級アンモニウム化合物等の存在下でエステル交換反応、重合反応の任意の時点で前記粒子を添加する方法(特公昭43-23960号公報)
- (B) カオリナイト、タルク等の無機化合物を添加する方法(フランス特許1347696号)
- (C) 平均粒径20 μ m以下の酸化ケイ素を添加する方法(特公昭37-12150号公報)
- (D) 一次粒子の平均粒径が20 μ m~100 μ mでかつ pH が3.5~4.5の酸化ケイ素を、第四級アンモニウム化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の塩基性化合物で処理し、 pH を7.0~10.5に調整した後、ポリエステルの重合が完結するまでの任意の段階で添加する方法(特開昭53-45396号公報)

などが知られている。

これらの方法のうち(A)および(B)は天然品からなる粉砕物の添加であるため粗大粒子の混入が避けられず、該粗大粒子に起因する繊維製造時の糸切れ、毛羽の発生が多発、またフィルムでは表面に粗大粒子が散在するなど種々の問題があつた。

また(C)の方法は原料として微細な酸化ケイ素を使用するため、原料からの粗大粒子の混入は(A)、(B)の方法にくらべてかなり回避できる。しかし特公昭43-23960号公報に記載されている様に酸化ケイ素はポリエステル中での分散性が極めて悪いため、該ポリエステル製造中に凝集が起こりフィルムに成形した場合フィルム表面に多くの粗大粒子が散在し、フィルムの透明性を下げるばかりでなく、極薄フィルムを製造する際の大きな支障となる。

さらに(D)の方法は上述(C)の方法の欠点である該ポリエステルの製造中における凝集を防止しようとするものであり、(C)に比べて確かにポリマ中の粗大粒子の量を少なくすることが可能で

あるが、第四級アンモニウム化合物が熱分解してポリマが黄褐色に着色するという難点があつた。

本発明者らは上記した問題点に鑑み、特に(C)、(D)の有用性に着目し、酸化ケイ素の凝集を防止する方法について鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。

すなわち本発明はテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体およびエチレングリコール、1,4-ブタンジオールから選ばれるグリコールまたはそのエステル形成誘導体からポリエステルを製造するに際し、該ポリエステルの重合が完結するまでの任意の段階で

- (a) 酸化アルミニウムを0.1~5重量%含有し、かつ平均の一次粒子径が1.00 μ m以下である酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素
- (b) エチレングリコールまたは1,4-ブタンジオール
- (c) スルホン酸塩基を有する芳香族ポリエステル

ン酸、アジピン酸、セバシン酸などの二官能性カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体で置換えるか、またはグリコール成分の一部をエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ビス- β -ヒドロキシエトキシベンゼン、ビスフェノールAなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジオキシ化合物またはそのエステル形成性誘導体で置換えた主鎖の繰返し単位の70モル%以上がエチレンテレフタレート単位およびテトラメチレンテレフタレート単位から選ばれるエステル単位である共重合ポリエステルであつてもよい。

さらにペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメリツト酸、トリメシン酸等の熱分解剤やモノハイドリンクポリアルキレンオキサイド、フェニル酢酸等の重合停止剤を少

からなるスラリーを、得られるポリエステルは酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の含有量が0.05~4重量%になるように添加した後重合を完結させることを特徴とする粒子分散性に優れたポリエステルの製造法である。

本発明におけるポリエステルとはテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体をジカルボン酸成分とし、エチレングリコールおよび1,4-ブタンジオールから選ばれるグリコールまたはそのエステル形成性誘導体をグリコール成分とするポリエステルを対象とする。なお、テレフタル酸成分の一部を例えば5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、 p - β -ヒドロキシエトキシ安息香酸、 p -ヒドロキシ安息香酸、イソフタル酸、4,4'-ジフエニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフエニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフエニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフエニルジカルボン酸、1,2-ジフエノキシエタン- p 、 p' -ジカルボン酸、2,6-ナフタリンジカルボ

酸、アジピン酸、セバシン酸などの二官能性カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体で置換えるか、またはグリコール成分の一部をエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ビス- β -ヒドロキシエトキシベンゼン、ビスフェノールAなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジオキシ化合物またはそのエステル形成性誘導体で置換えた主鎖の繰返し単位の70モル%以上がエチレンテレフタレート単位およびテトラメチレンテレフタレート単位から選ばれるエステル単位である共重合ポリエステルであつてもよい。

割合使用することも可能である。
かかる原料からポリエステルの製造するには、例えばテレフタル酸ジメチルを脂肪族グリコールでエステル交換反応せしめるか、テレフタル酸を脂肪族グリコールで直接エステル化反応せしめるか、またはテレフタル酸にエチレンオキサイドを付加反応せしめるかしてテレフタル酸の脂肪族グリコールエステルおよび/またはその低重合体を合成し、ついで該生成物を常法により重合反応せしめる方法が最も広く採用される。さらに本発明を実施するポリエステルの合成に当つては当業界周知の触媒、着色防止剤、脱消剤、エーテル結合副生防止剤、抗酸化剤、離染剤等を適宜使用することができる。

本発明における酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素とは乾式法で酸化ケイ素を製造する際にハロゲン化ケイ素中にハロゲン化アルミニウムを存在させて製造した酸化アルミニウム含有率が0.1~5重量%、好ましくは0.3~2重量%である酸化ケイ素である。ここに言う乾式法に

よる酸化ケイ素の製造法とは、たとえば「プラスチック用およびゴム用添加剤実用便覧」(化学工業社、昭和45年8月10日発行)の524ページに記載されているような一般にハロゲン化ケイ素を水素および酸素とともに気相で熱分解させる方法である。

ここで、乾式法酸化ケイ素中の酸化アルミニウム含有量は0.1~5重量%とする必要がある。すなわち、酸化アルミニウム含有量が0.1重量%未満であるとポリエステル重合反応中に激しく凝集を起し、粗大粒子が発生する。加えて、紡糸時あるいは製膜時における凝集粒の再分散が起りにくくなり、糸中あるいはフィルム中での分散が著しく悪化する。一方、酸化アルミニウム含有量が5重量%を越えると得られるポリマの黄味傾向が増大(値が大きくなる)するので好ましくない。

さらに本発明のような原料の段階からハロゲン化ケイ素中にハロゲン化アルミニウムを存在させて乾式法で製造した酸化アルミニウム含有

酸化ケイ素と異なり、単に酸化アルミニウムと酸化ケイ素を混合するだけではポリエステルの重合反応中に凝集を起しやすいという欠点がある。

本発明における酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の平均の一次粒子径は100nm以下、好ましくは40nm以下である。平均の一次粒子径が100nmを越えると得られるポリエステルの透明性が低下する。

本発明における酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の添加量は得られるポリエステルに対し0.05~4重量%であり、好ましくは0.3~2重量%である。0.05重量%未満では得られる繊維あるいはフィルムの易滑性が十分でなく、また4重量%を越えると得られる繊維あるいはフィルムの透明性が低下する。

本発明における酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素はスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエステルを分散剤とし、エチレングリコールまたは1,4-ブタンジオールに公知の方法で分

散させたスラリーとしてポリエステルの重合が完結するまでの任意の段階で添加することができ、特に該ポリエステルの原料となるグリコールに分散させて添加することが好ましい。また、該グリコールスラリーの酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の濃度は得られるポリエステルの粗大粒子数および軟化点の面から1~20重量%が好ましく、5~15重量%が特に好ましい。

なお本発明はポリエステル重合完結前に添加した酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の凝集を防ぐ目的で、該酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素のグリコールスラリー調製時にスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエステルを分散剤として使用することを特徴とする。かかるスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエステルは例えば次のとき従来公知の方法によつて合成することができる。

(イ) スルホン酸塩基を有する芳香族ジカルボン酸もしくはその誘導体とアルキレングリコールを重合させる方法。

(ロ) 上記のスルホン酸塩基を有する芳香族ジカルボン酸もしくはその誘導体とスルホン酸塩基を有しない芳香族ジカルボン酸もしくはその誘導体との混合物とアルキレングリコールを重合させる方法。

(ハ) スルホン酸塩基を有しない芳香族ジカルボン酸もしくはその誘導体とアルキレングリコールとを重合させて得られる芳香族ポリエステルの従来公知の方法でスルホン化した後中和する方法。

上記の方法において使用するスルホン酸塩基を有する芳香族ジカルボン酸としては、例えば2,5-, 3,5-または3,4-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、1,4-または2,6-ジカルボキシナフタレンスルホン酸、4,4'-ジカルボキシジフェニルスルホン酸、4,4'-ジカルボキシジフェニルメタンスルホン酸、4,4'-ジカルボキシジフェニルアミンスルホン酸等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、をあげることができる。これらのうちでもつとも好ましい結果を与

えるものは、3,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸塩およびそれらの誘導体である。

上記の化合物と反応させるアルキレングリコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等であり、もつとも好ましいものはエチレングリコールである。

前記(2)および(3)の方法において使用するスルホン酸塩基を有しない芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-または2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジカルボキシジフェニル、4,4'-ジカルボキシジフェニルメタン、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4,4'-ジカルボキシジフェニルメタン等およびそれらの誘導体である。これらのジカルボン酸の使用量は前記スルホン酸塩基を有するジカルボン酸1モル当り0.1~3モル程度である。また本発明の分散剤であるス

ル芳香族ポリエステルとグリコールとをボールミル、ホモミキサー、サンドグラインダー、スビードラインミル、ロールミルなどの従来公知の分散機により混合磨砕して得ることができるが、特開昭53-125495号公報に開示された攪拌翼の回転方向と平行した複数個のせん断翼をもつ高速攪拌機中で分散させる方法が好ましい。

本発明における酸化アルミニウム含有酸化ケイ素のグリコールスラリーの添加時期はポリエステル重合が完結するまでの任意の段階であり、特に該ポリエステルの重合反応開始前が均一分散性が優れている点で好ましい。

以下実施例をあげて本発明を具体的に説明する。本発明における部は重量部を、％は重量％を意味する。なお、本発明における各種の測定方法は次のとおりである。

(b値)

ポリマを直径2.5~3.5mm、高さ4.5~5.5mmの円柱状に成形し、スガ試験機株式会社製直読式

特開昭56-110722(5)

ホン酸塩基を有する芳香族ポリエステルには脂肪族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸またはそれらの誘導体を適宜共重合せしめることが可能である。

本発明において分散剤として使用するスルホン酸塩基等を有する線状芳香族ポリエステルは前記のごとく従来公知の方法によつて得られるものであり、本発明においてもつとも好ましい結果を与えるものは、3,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸ナトリウムとエチレングリコールとをエステル交換後重合させて得られる還元粘度(η_{sp}/C)0.05以上、好ましくは0.1以上のものであり、その使用量はポリマの融点、粗大粒子などの面から酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素に対し0.5~30重量％が好ましく、特に5~20重量％が好ましい。

本発明における酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の分散スラリーは酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素、スルホン酸塩基を有す

色差コンピューターで測定する。b値が大きい粗ポリマの黄味傾向が増大する。

(平均の一次粒子径)

酸化アルミニウム含有酸化ケイ素の粉末を電子顕微鏡で10万倍に拡大した写真を撮影し、得られた像から各一次粒子の最長径を測定し、1000個の平均として求めた値をいう。

(ポリマの透明性)

ポリマを直径2.5~3.5mm、高さ4.5~5.5mmの円柱状に成形し、次の基準で肉眼判定した。

- 1級 非常に良好
- 2級 やや良好
- 3級 普通
- 4級 やや劣る
- 5級 かなり劣る

(フィルムの易滑性)

東洋テスター(株)製のスリッブテスターを用いASTM-D-1894B法にしたがつて測定した摩擦係数を滑り性の目安として用い、次のようにランク付けした。

〔静摩擦係数〕 〔滑り性〕

1.2未満 ○

1.2以上1.5未満 △

1.5以上 ×

〔粗大粒子数〕

試料約10gを18mm×18mmのカバーガラスにはさみ、280℃～300℃のホットプレート上で熱圧着し、直径約10mmのフィルムを作成する。このフィルムを位相差顕微鏡(100倍)で観察し、最大長さ10μ以上の粗大粒子を測定し、試料10gあたりの粗大粒子の数を算出する。1水準あたり10回測定し、その平均値を粗大粒子数とした。

〔無限粘度(η)〕

ポリマをD-クロロフェノールに溶解し、25℃で測定した値である。

〔融点〕

Perkin-Elmer社製DSC-1Bを使用し、試料ポリマ10gを用いて窒素ガス雰囲気下、常温から16℃/minの速度で昇温し、融解ピー

しながら、エステル交換反応を行ない、反応開始後3時間で反応を終了した。得られた生成物にリン酸トリメチルを0.05部加え、さらに塩化ケイ素と塩化アルミニウムを混合して乾式法で製造した酸化アルミニウム含有率が1%であり、かつ平均の一次粒子径が30nmの酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素、予め合成した分散剤であるスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエステルおよびエチレングリコールの重合比が5:0.5:94.5である混合物をJanke & Kunkel社製Ultra Turrax T45 DX(10000rpm)で30分間分散せしめたスラリーを酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素として得られるポリエステルに対して1.0%になるようにして添加した。ついで重合反応系を除々に減圧にして1時間30分かけて760mmHgから1mmHgまで減圧し、同時に1時間30分かけて230℃から280℃まで昇温した。1mmHg以下の減圧下、重合温度280℃でさらに2時間、合計3時間30分重合した。反応終了後ポリマを直径3mm

の極小点(Tm)を測定した。

〔還元粘度η_{sp}/C〕

スルホン酸塩基を有する芳香族ポリエステル2gをDMF 100mlに溶解し、25℃で測定した値である。

実施例1.

テレフタル酸ジメチル100部、3,5-ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸ナトリウム100部、エチレングリコール100部をエステル交換反応触媒である酢酸マンガンの水和物0.05部の存在下にエステル交換反応を行なつて低重合体を調製し、続いて重合触媒として三酸化アンチモン0.04部を添加して減圧下で重合してη_{sp}/Cが0.2-2の分散剤であるスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエステルを得た。

テレフタル酸ジメチル100部、エチレングリコール64部、酢酸カルシウム・1水塩0.1部、三酸化アンチモン0.03部をエステル交換反応に仕込み、窒素雰囲気下で150～230℃に昇温して生成するメタノールを連続的に系外に留去

の棒状で水中に吐出し、長さ5mmに切断してポリエステルチップを得た。得られたポリエステルの〔η〕は0.672、透明性は1級、b値は4.1さらに粗大粒子数は16個であつた。該ポリエステルチップを180℃で3時間減圧乾燥後295℃に設定された押出機でシート化し、続いて95～130℃で二軸延伸し25μmの二軸延伸フィルムを得た。該二軸延伸フィルムの静摩擦係数は0.6で極めて良好であつた。

実施例2.

実施例1において酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素、スルホン酸塩基を有する芳香族ポリエステルおよびエチレングリコールからなるスラリーの組成比を変更した以外は実施例1と同様にしてポリエステルチップを得た。各ポリエステルの特性は表1に示した。表1からスラリー中の酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素濃度およびスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエステルの酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素に対する使用割合が本発明の範囲内の

場合には得られるポリマの融点、粗大粒子数が特に良好であることが明らかである。

表 1

実験 番号	ス ラ ミ ニ ウ ム 含 有 乾 式 法 酸 化 ケ イ 素 中 の 酸 化 ア ル ミ ニ ウ ム 含 有 率 (%)	ス ラ ミ ニ ウ ム 含 有 乾 式 法 酸 化 ケ イ 素 中 の 酸 化 ア ル ミ ニ ウ ム 含 有 率 (%)	エチレングリ コール	ポ リ マ 特 性	融 点 ($^{\circ}$ C)	粗大粒子数 (個/ 10^4)
2	0.50	0.05	9.4.5	0.672	252	14
3	3.00	0.30	9.6.70	0.675	255	15
4	10.00	1.00	8.9.0.0	0.671	257	17
5	20.00	2.00	7.8.0.0	0.675	258	20
6	30.00	3.00	6.7.0.0	0.680	258	30
7	5.00	0.02	9.5.0.0	0.673	259	75
8	5.00	0.10	9.4.9.8	0.676	258	60
9	5.00	0.75	9.4.9.0	0.681	258	33
10	5.00	1.25	9.4.2.5	0.692	257	14
11	5.00	1.75	9.3.7.5	0.694	253	12
12	5.00	1.75	9.3.2.5	0.698	249	10

実施例 3.

実施例 1 において酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の種類および添加量を表 2 のように変更した以外は実施例 1 と同様にしてエステル交換反応後重合、チップ化し、ついで製膜した。得られたチップおよびフィルムの特性を表 2 に示した。表 2 から酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素中の酸化アルミニウムの含有率が 0.1~5% の範囲内であり、かつ該二酸化ケイ素の平均の一次粒子径が 1.00 μ m 以下である場合には、得られたポリエステルチップの透明性が良好であり、粗大粒子数が少なく、かつ b 値が低い。さらにこのポリエステルチップを用いて製膜したフィルムの易滑性は極めて良好であることが明白である。

表 2

実験 番号	酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の 含有率 (%)	酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の 平均の一次粒子径 (μ m)	ポ リ マ 特 性	粗大 粒子 数 (個/ 10^4)	易滑性
13	0	30	0.673	3.9	○
14	0.05	30	0.668	3.9	"
15	0.1	30	0.673	3.9	"
16	0.4	30	0.675	4.0	"
17	2.0	30	0.671	5.0	"
18	5.0	30	0.682	7.0	"
19	7.0	30	0.675	9.5	"
20	1.0	15	0.669	4.1	"
21	1.0	40	0.670	3.9	"
22	1.0	60	0.673	3.9	"
23	1.0	90	0.675	4.2	"
24	1.0	110	0.671	3.8	"
25	1.0	30	0.675	4.1	"

1) A: 酸化ケイ素と酸化アルミニウムを混合した乾式法で製造した。
2) B: エチレングリコールスラリーを調製する際に平均の一次粒子径 30 μ m の酸化ケイ素と平均の一次粒子径 20 μ m の酸化アルミニウムを 99:1 の割合で混合した本発明外の粒子である。

実施例 4.

実施例 1 において酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の得られたポリエステルに対する添加量を表 3 のように変更した以外は実施例 1 と同様にしてエステル交換反応後重合、チップ化し、ついで製膜した。得られたチップおよびフィルムの特性を表 3 に示した。表 3 から酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素の添加量が 0.05 ~ 4 % の範囲内にある場合には、得られたポリエステルチップの透明性が良好であり、粗大粒子数が少く、かつ b 値が低い。さらにこのポリエステルチップを用いて製膜したフィルムの易滑性は極めて良好であることは明白である。

表 3

実験 番号	酸化アルミニウム含有 酸化ケイ素の添加量 (%)	ポリマ特性			フィルム 粗大粒子数の易滑性
		[η] (dl/g)	透明性 (級)	b 値	
26	0	0.675	1	2.0	×
27	0.03	0.672	1	2.2	△
28	0.05	0.677	1	2.3	○
29	0.4	0.676	1	3.0	○
30	0.5	0.689	1	3.4	○
31	2.0	0.664	2	4.8	○
32	2.5	0.658	3	6.2	○
33	4.0	0.640	3-4	7.5	○
34	5.0	0.631	5	8.6	○

実施例 5.

実施例 1 において分散剤であるスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエステルの重合時間を変更して表 4 に記載した種々の η_{sp}/C を有する分散剤であるスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエステルを得た。

この分散剤を使用して実施例 1 と同様にして酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素を含むポリエステルチップを得た。各ポリエステルの特性は表 4 に示した通りであり、分散剤であるスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエステルの η_{sp}/C が 0.05 以上の場合には得られるポリマの粗大粒子数が良好である。

表 4

実験 番号	スルホン酸塩基を有する ポリエステルの η_{sp}/C (dl/g)	ポリマ特性			粗大 粒子数 (個/100μ)
		[η] (dl/g)	透明性 (級)	b 値	
35	0.03	0.682	3	4.0	55
36	0.08	0.674	2	3.9	23
37	0.15	0.677	1	4.2	18
38	0.25	0.675	1	4.1	16
39	0.35	0.671	1	4.0	15
40	0.45	0.675	1	4.0	15
41	0.55	0.676	1	4.3	16

実施例 6.

テレフタル酸ジメチル 100 部、1,4-ブタジオール 93 部、テトラブチルチタネート 0.03 部をエステル交換缶に仕込み、窒素ガス雰囲気下で 140℃ から 225℃ まで昇温して生成するメタノール、テトラヒドロフランおよび水を連続的に系外に留去しながらエステル交換反応を行ない、反応開始後 4 時間で該反応を終了した。得られた生成物にテトラブチルチタネートを 0.03 部添加し、さらに塩化ケイ素と塩化アルミニウムを混合して乾式法で製造した酸化アルミニウム含有率が 1% で、かつ平均の一次粒子径が 30nm の酸化アルミニウム含有塩化ケイ素、実施例 1 で予め合成した分散剤である η_{sp}/C が 0.22 のスルホン酸塩基を有する芳香族ポリエステルおよびブチレングリコールの重量比が 5:0.5:94.5 である混合物を Janke & Kunkel 社製 Ultra Turrax T45DX (10000rpm) で 30 分間分散せしめたスラリーを酸化アルミニウム含有乾式法酸化ケイ素

特開昭56-110722(9)

として得られるポリエステルに対して 1.0% になるように添加した。ついで系を除々に減圧して 1 時間かけて 760mmHg から 1mmHg まで減圧し、同時に 1 時間かけて 225℃ から 250℃ まで昇温した。1mmHg 以下の減圧下、重合温度 200℃ でさらに 2 時間、合計 3 時間重合した。反応終了後直径 3mm の棒状ポリマが得られるように水中に吐出した。さらに該ポリマを長さ 5mm に切断してポリエステルチップを得た。得られたポリエステルチップの極限粘度は 0.811、 η 値は 7.5、粗大粒子数は 19 であった。該ポリエステルチップを 160℃ で 5 時間減圧乾燥後、250℃ で設定された押出機でシート化し、続いて 100~110℃ で二軸延伸して得た 25 μ の二軸延伸フィルム of 静摩擦係数は 0.6 であった。

特許出願人 東レ株式会社

